

镍-磷-钛酸钾晶须化学复合镀层的制备及性能

金亚旭, 华 林

(武汉理工大学 材料科学与工程学院, 武汉 430070)

摘 要: 采用化学复合镀方法制备镍-磷-钛酸钾晶须复合镀层, 用扫描电镜和金相显微镜观察复合镀层的表面形貌和断面结构, 用 XRD 研究时效温度对镀层组织结构的影响, 并解释时效温度对镀层显微硬度的影响机制。采用交流阻抗技术和中性盐雾实验研究镀层的耐腐蚀性能。在销-盘式摩擦磨损试验机上进行复合镀层的摩擦磨损性能测试。结果表明: 镀层的显微硬度随温度的变化曲线呈单峰形态, 在 400 °C 时达到最大值; 复合镀层具有良好的耐腐蚀性能和摩擦磨损性能, 在同等实验条件下, 复合镀层的磨损率只有 Ni-P 镀层的 1/4。

关键词: 钛酸钾晶须; 化学复合镀; 镀层性能

中图分类号: TQ 153.13

文献标识码: A

Preparation and properties of electroless composite plating of nickel-phosphorus-potassium titanate whisker

JIN Ya-xu, HUA Lin

(School of Materials Science and Engineering, Wuhan University of Technology, Wuhan 430070, China)

Abstract: Nickel-phosphorus composite coatings containing potassium titanate whisker (PTW) were prepared by electroless plating. The surface morphology and cross-sectional microstructure of the coatings were investigated by scanning electron microscopy and optical metallographic microscopy. The effect of aging temperature on the microstructure of the coatings was studied by XRD, and the effect of aging temperature on microscopic hardness was analyzed. The corrosion behavior of the electroless coatings was examined by electrochemical impedance spectroscopy and neutral salt spray test. The tribological performances of coatings were evaluated by a pin-on-plate wear tester. The results show that the corrosion resistance of composite coating is improved significantly by incorporation of PTW. The composite coatings exhibit higher wear resistance. The wear rate of the composite coating is approximately one-fourth of that of Ni-P coating under the same conditions.

Key words: potassium titanate whisker; electroless composite plating; coating property

化学复合镀镍是在化学镀镍的溶液中加入不溶性微粒, 使之与镍磷合金共沉积从而获得各种不同物理化学性质镀层的一种工艺^[1]。目前, 研究较多的是以 SiC、ZrO₂、Si₃N₄、Al₂O₃、TiO₂ 和金刚石等为分散微粒的复合镀层^[2-5], 所形成的复合镀层具有硬度高、耐磨性能优异和自润滑性能好等优点, 应用前景十分广阔。探索各种具有优异性能的新型分散微粒是化学复

合镀技术深入发展的关键之一^[6]。

钛酸钾晶须(PTW)是一种性能十分优异的新型复合材料增强剂, 具有优良的耐高温、高热及耐腐蚀性能, 良好的力学强度、高弹性模量和高硬度等特性, 是复合材料理想的增强材料, 具有广泛的应用前景^[7-11]。近年来, 在较为成熟的镍磷合金化学镀基础上, 对碳纤维、玻璃纤维以及碳纳米管等纤维材料增

强镍磷基化学复合镀层的研究取得了一定的进展, 陈卫祥等^[12-14]研究了镍基纳米碳管复合镀层的摩擦磨损性能和耐腐蚀性能, 指出该复合镀层具有优良的摩擦学性能和耐腐蚀性能。但是有关将钛酸钾晶须应用于镍磷基化学复合镀层的研究尚未见报道。本文作者首次报道了镍-磷-钛酸钾晶须化学复合镀层的制备及其性能, 以期获得一种新型的化学复合镀层, 为扩大化学复合镀的应用范围提供理论依据。

1 实验

1.1 实验原料

镀件为 45[#] 钢。钛酸钾晶须平均长度 15 μm , 平均直径 1.5 μm , 预处理工艺为: 1) 用 0.38 mol/L 的 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 和 4.5 mol/L 的 H_2SO_4 进行化学粗化处理; 2) 将粗化处理过的钛酸钾晶须在 10 g/L $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ + 40 g/L HCl 溶液中进行敏化处理; 3) 敏化后的钛酸钾晶须在 0.5 g/L PdCl_2 + 0.25 mL/L HCl + 20 g/L H_3BO_3 中进行活化处理。

1.2 复合镀层的制备

基础镀液主要成分为: $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 25 g/L, $\text{NaH}_2\text{PO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 25 g/L, $\text{CH}_3\text{COONa} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 15 g/L, $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 35 g/L, 乳酸 20 mmol/L, 醋酸铅 10 $\mu\text{g/L}$ 。采用间隙搅拌, 82 $^\circ\text{C}$ 恒温水浴。镀液的 pH 值为 4.8。

镀件处理如下: 240[#] 砂纸打磨 → 水洗 → 1200[#] 砂纸打磨 → 水洗 → 碱液除油 → 水洗 → 活化 → 化学镀 Ni-P 中间层 0.5 h → 复合化学镀 0.5 h。

1.3 镀层的性能检测

采用 Hitachi S-570 型扫描电子显微镜观察复合镀层的表面形貌。用 XJZ-1 型金相显微镜观察镀层剖面组织。利用 D/Max-RB 型转靶 X 射线衍射仪分析镀层的物相, 加速电压为 40 kV, 管流为 50 mA, 采用 Cu K_α 靶。用 HX-1000TM 型显微硬度仪测量镀层的显微硬度, 载荷 0.49 N, 加载时间 15 s。在 MPX-2000 型销-盘式摩擦磨损试验机上进行摩擦磨损测试, 柱销采用 45[#] 钢, 端部球状半径为 5 mm, 盘试样(外径 $d_{\text{out}}=58$ mm, 内径 $d_{\text{inner}}=20$ mm, $h=5$ mm)为复合镀层试样, 实验条件为: 法向载荷 100 N, 干摩擦, 相对滑动速度为 0.418 m/s。中性盐雾实验的介质为 5%NaCl 溶液(pH=6.5), 箱内温度 35 $^\circ\text{C}$, 以 24 h 为 1 周期进行连续喷雾。电化学交流阻抗实验的腐蚀介质

为 5%NaCl 溶液。电解池采用三电极体系, 频率范围为 $10^6 \sim 10^{-2}$ Hz, 交流正弦波振幅为 10 mV。

2 结果与讨论

2.1 镀层的形貌

图 1 所示为 Ni-P-PTW 复合镀层的表面形貌。从图 1(a)可以看出: 钛酸钾晶须均匀地分布于镀层表面, 镀层致密完整。从图 1(b)的高倍照片可以看出: 这些钛酸钾晶须的一端深深地埋在镍基体中, 而另一端暴露在外。可以预见: 除表面可以看见的钛酸钾晶须外, 还有大量的钛酸钾晶须深埋于基体中。散布于基体中的钛酸钾晶须呈网络分布, 起“钢筋骨架”的作用, 这无疑将极大地增强镀层的力学性能。这种“镶嵌-包埋”的镀层结构与张刚等^[15]报道的碳纳米管-镍基复合镀层的结构相似。

图 2 所示为 Ni-P-PTW 化学复合镀层的断面金相照片。可以看出: 复合镀层厚度比较均匀, 与基体结合紧密, 镀层厚度约为 20 μm 。本实验所得复合镀层未出现层状组织, 这与具有层状组织结构的一般化学

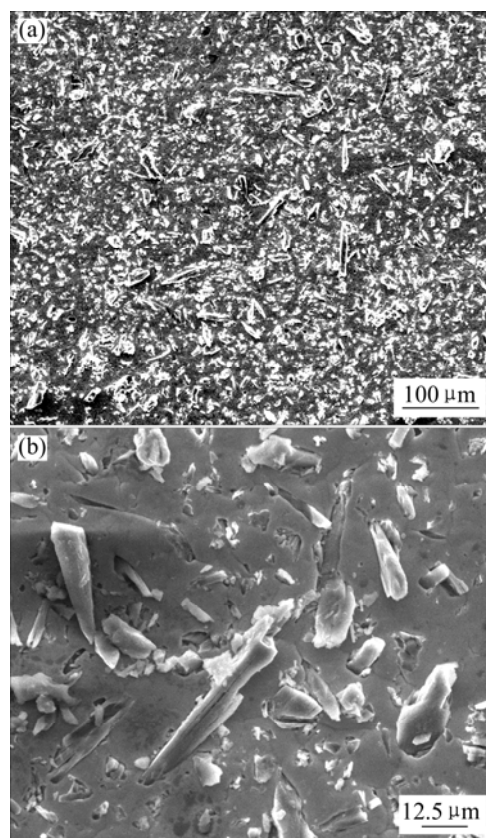


图 1 Ni-P-PTW 化学复合镀层的 SEM 形貌

Fig.1 SEM morphologies of Ni-P-PTW composite coating: (a) Low multiple; (b) High multiple

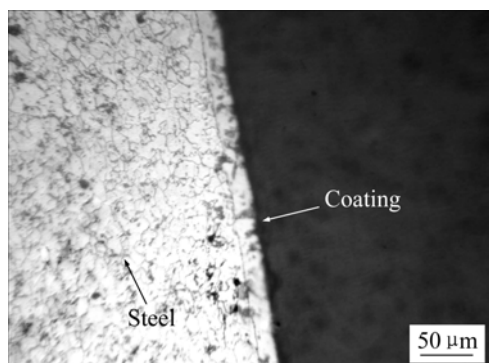


图 2 Ni-P-PTW 化学复合镀层的断面金相照片

Fig.2 Cross-sectional metallograph of Ni-P-PTW composite coating

镀 Ni-P 镀层明显不同。造成这种现象的原因是：在复合镀沉积的过程中，金属离子不但能在镀件表面上被还原成为金属镀层，而且金属离子也会在悬浮于镀液中的钛酸钾晶须表面上发生金属离子还原为金属的过程，这 2 个过程同时进行，使得复合镀过程中镀层表面附近镀液与本体镀液的 pH 值相差不大，同时在本实验的复合镀液中选择了合适的稳定剂，这就使得复合镀液的 pH 值在镀层沉积的整个过程中变化不大，因此 Ni-P-PTW 复合镀层未出现层状组织。

2.2 时效过程镀层组织结构变化

图 3 所示为含磷 8.34% 的 Ni-P-PTW 化学复合镀层在镀态和各种不同温度下时效处理 1 h 的 X 射线衍射谱。已经证实，磷含量高于 7.0% 的镀层中，镍的面心结构容纳不了磷原子，晶格受到严重扰乱，以至于镀层为无定型的非晶态结构^[16]。由图 3 可知，镀态时复合镀层的衍射谱中，在 $2\theta=45^\circ$ 附近出现馒头包状的非晶衍射峰，表明所得镀层具有非晶态结构，钛酸钾晶须的存在不会影响镀态的非晶态结构。但非晶态是亚稳定结构，温度升高后，原子的迁移能力增加，向稳定状态即晶化的趋势转变，由非晶态转变为晶态。图 3 所示 200 °C 时的衍射谱与镀态时无明显差别，此时镀层仍处于非晶态，是一个弥散衍射峰，但该温度下镀层内发生了结构弛豫，即镀层在晶化之前发生了原子松动，存在晶化的趋势。镀层经 400 °C 时效 1 h 后，衍射谱中的馒头包状 Ni(111) 峰变得明锐，并且在 $2\theta=52^\circ$ 附近出现 Ni(200) 及 Ni_3P 等相的衍射峰，这意味着在此温度下时效处理时，镀层已开始晶化而逐渐失去非晶态特征，同时析出少量的 Ni_3P 相。当温度达到 500 °C 时，Ni 及 Ni_3P 相衍射强度提高，峰宽变窄，峰值稳定，晶化过程基本完成，此时复合镀层为 Ni+

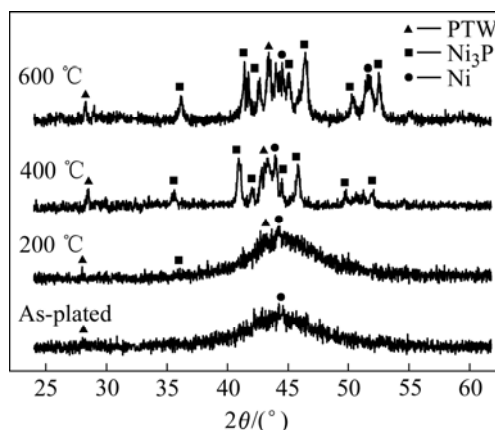


图 3 Ni-P-PTW 化学复合镀层在镀态和各种不同温度下时效 1 h 的 XRD 谱

Fig.3 XRD patterns of Ni-P-PTW composite coating aged at different temperatures for 1 h

$\text{Ni}_3\text{P}+\text{PTW}$ 的混合结构。

2.3 镀层的显微硬度

化学沉积 Ni-P-PTW 复合镀层和 Ni-P 镀层的硬度随热处理温度的变化如图 4 所示。可以看出，2 种镀层在镀态和热处理后，Ni-P-PTW 复合镀层的硬度均高于 Ni-P 镀层的硬度。这是因为，当 PTW 微粒与主体金属 Ni-P 合金共沉积时，由于金属晶面上存在这种微粒，因此晶面上出现的缺陷比 Ni-P 合金的更多，这样就使晶格的位错密度增大，微粒对镀层起到了分散强化作用。

2 种镀层的硬度都随热处理的温度升高而增加，均在 400 °C 达最高值，当温度高于 400 °C 时，硬度却开始下降。本实验所得硬度与热处理温度之间呈现单峰变化的规律符合化学镀层硬度变化的一般规律^[17]。通常，晶粒的长大是通过大角度晶界移动进行，而弥散分布的 PTW 微粒与晶界产生交互作用，对晶界移动产生阻碍，从而抑止晶粒的聚集长大，故图 4 中还出现了复合镀层硬度下降比 Ni-P 镀层硬度下降缓慢的现象。

2.4 镀层的耐蚀性

表 1 所示为不同镀层进行中性盐雾实验的结果。由表 1 可见，Ni-P 镀层在实验 192 h 就开始出现锈点，而复合镀层在实验 480 h 才出现锈点，可见复合镀层的耐腐蚀性能明显优于 Ni-P 镀层。

为了验证盐雾实验的结果，对镀层进行了交流阻抗谱测试，图 5 所示为镀层的 Nyquist 曲线。由图可

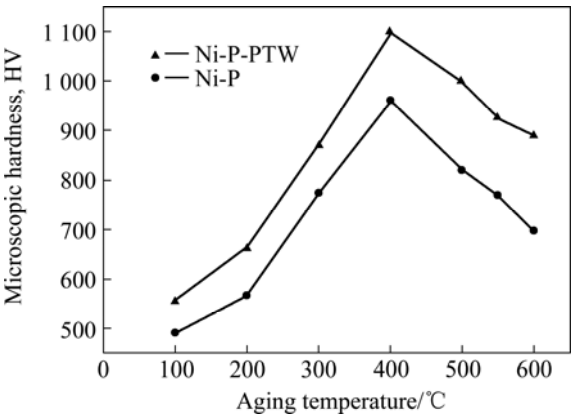


图 4 镀层的热处理温度对镀层硬度的影响

Fig.4 Effect of aging temperature on microscopic hardness of coatings

表 1 镀层的中性盐雾实验结果

Table 1 Results of neutral salt spray test for coatings after different time

Coating	120 h	192 h	480 h
Ni-P	Stainless	Rusty	—
Ni-P-PTW	Stainless	Stainless	Rusty

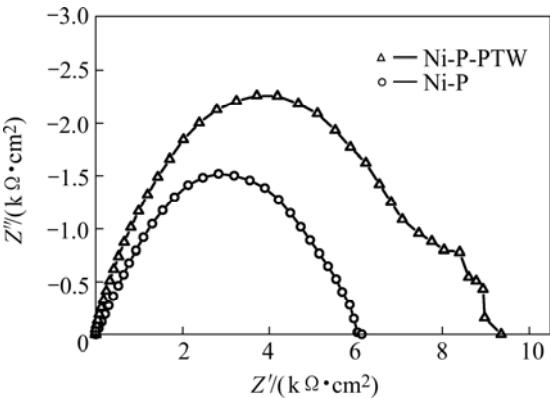


图 5 镀层在 5%NaCl 中的交流阻抗 Nyquist 曲线

Fig.5 Nyquist plots of EIS for electroless coatings in 5% NaCl solution

见, Ni-P-PTW 的 EIS 曲线弦长要比 Ni-P 镀层的 EIS 曲线弦长更长,即 Ni-P-PTW 复合镀层的极化阻抗(R_p)高于 Ni-P 镀层的 R_p , 由于 R_p 与腐蚀电流成反比, R_p 越大表示镀层耐蚀性越好^[18]。阻抗测试与盐雾实验结果吻合,说明 PTW 的加入能提高 Ni-P 镀层的耐腐蚀性能。另外, Ni-P 镀层的 EIS 曲线表现为单一的容抗弧,而 Ni-P-PTW 复合镀层的 EIS 曲线在低频区出现第二个容抗弧,2 种镀层 EIS 曲线的不同以及耐腐蚀机理有待进一步研究。复合镀层具有良好耐腐蚀性能

的原因是钛酸钾晶须本身的化学活性很低,可以耐酸碱盐的腐蚀,其在镀层中的均匀分布可将腐蚀介质与晶粒分开,减少了阳极在腐蚀溶液中的暴露面积,从而可以减轻腐蚀溶液对镀层的腐蚀^[19]。

2.5 镀层的摩擦磨损性能

图 6 所示为各种镀层在不同温度下热处理 2 h 的耐磨性能变化曲线。由图可见,3 种镀层的磨损率均随热处理温度的升高而减小。当热处理温度超过 400 °C 时,各镀层的磨损率减小趋于缓慢。根据图 4 的硬度变化规律可知,硬度是控制磨损的重要因素之一。在相同的实验条件下, Ni-P-PTW 复合镀层具有最低的磨损率。

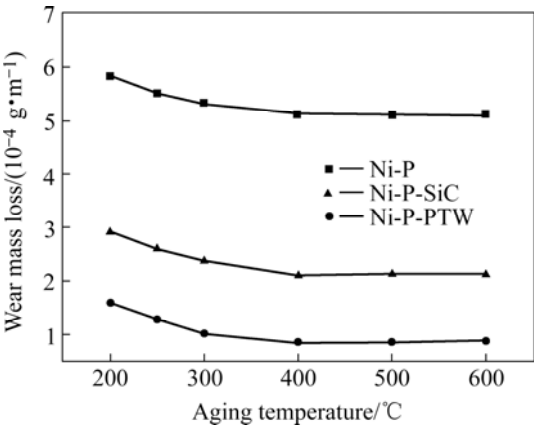


图 6 热处理温度对镀层耐磨性的影响

Fig.6 Effect of aging temperature on wear mass loss of coatings

表 2 列出了 3 种镀层在镀态下的摩擦磨损实验测试数据。可见,在本实验条件下, Ni-P-PTW 复合镀层的磨损率只有 Ni-P 镀层的 1/4,也低于常见的耐磨增强相 SiC 形成的复合镀层的磨损率。在相同条件下, Ni-P-PTW 复合镀层的摩擦系数也比 Ni-P 镀层和 Ni-P-

表 2 Ni-P-PTW、Ni-P-SiC 复合镀层和 Ni-P 镀层的摩擦磨损性能比较

Table 2 Comparison of friction and wear properties of electroless Ni-P-PTW, Ni-P-SiC composite coating and Ni-P coating

Coating	Wear mass loss/ (10 ⁻⁴ g·m ⁻¹)	Friction coefficient
Ni-P-PTW	1.59	0.274
Ni-P-SiC	2.92	0.351

Ni-P	5.83	0.316
------	------	-------

SiC 复合镀层的摩擦系数低。Ni-P-PTW 复合镀层具有更低的摩擦系数和磨损率主要在于“镶嵌-包埋”的镀层结构有利于磨损过程中的自动补偿^[13]。随着复合镀层的磨损加剧,凸起的那部分钛酸钾晶须将会被磨断脱落。在磨损过程中这些脱落的钛酸钾晶须对凹凸摩擦表面起到填充作用,在摩擦面上形成一层致密的保护膜,隔断了摩擦面直接接触,钛酸钾晶须自身强度高韧性,使其在摩擦过程中起到支承负荷的“滚珠轴承”作用,降低了摩擦系数,同时提高了耐磨性能。另外,硬质相 PTW 的硬度高,屈服极限大,塑变抗力高,耐磨性优于 Ni-P 合金基质,并且 PTW 粒子起到弥散强化作用,加强了 Ni-P 合金的沉淀强化效果。

3 结论

1) Ni-P-PTW 化学复合镀层具有“镶嵌-包埋”式的结构,镀层与基体结合良好且厚度均匀。

2) 钛酸钾晶须的存在不影响镀态的非晶态结构,复合镀层在时效处理过程中会出现晶化现象。300 °C 时析出 Ni₃P 相,500 °C 时,晶化产物析出趋于完全,此时复合镀层为 Ni+Ni₃P+PTW 的混合结构。

3) 镀层的显微硬度随温度呈单峰变化,在 400 °C 时达到最大值。在相同条件下,Ni-P-PTW 复合镀层的硬度高于 Ni-P 镀层的硬度。

4) 复合镀层具有良好的耐腐蚀性能和优异的摩擦磨损性能。

REFERENCES

- [1] Periene N, Cesu N A, Taicas L. Codeposition of mixtures of dispersed particles with nickel-phosphorus electrodeposits[J]. *Plating and Surface Finishing*, 1994, 81(10): 68-71.
- [2] Balaraju J N, Seshadri S K. Synthesis and characterization of electroless nickel-high phosphorus coatings[J]. *Mater Lett*, 2001, 51: 102-107.
- [3] 王 为, 李克锋. Ni-P 基纳米化学复合镀研究现状[J]. *电镀与涂饰*, 2003, 22(5): 34-38.
WANG Wei, LI Ke-feng. Current study of Ni-P based electroless composite coatings with nano particles[J]. *Electroplating & Finishing*, 2003, 22(5): 34-38.
- [4] 宋影伟, 单大勇, 陈荣石, 韩恩厚. AZ91D 镁合金化学复合镀 Ni-P-ZrO₂ 的工艺与性能[J]. *中国有色金属学报*, 2006, 16(4): 625-630.
SONG Ying-wei, SHAN Da-yong, CHEN Rong-shi, HAN En-hou. Process and properties of electroless Ni-P- ZrO₂ composite coating on AZ91D magnesium alloy[J]. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*, 2006, 16(4): 625-630.
- [5] 吴玉程, 王文芳, 叶 敏, 宋光明. 氧化铝增强化学镀镍基金涂层的性能[J]. *中国有色金属学报*, 2000, 10(S1): 64-68.
WU Yu-cheng, WANG Wen-fang, YE Min, SONG Guang-min. Effect of alumina reinforcement on properties of electroless deposited nickel-matrix coating[J]. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*, 2000, 10(S1): 64-68.
- [6] Balaraju J N, Sankara S N, Seshadri S K. Electroless Ni-P composite coatings[J]. *Journal of Applied Electrochemistry*, 2003, 33: 807-816.
- [7] 刘玉明. 几种钛酸钾纤维的合成及其相关性研究[J]. *化学研究与应用*, 1994, 6(2): 28-32.
LIU Yu-ming. Synthesis of some potassium titanate fibers and their relationship[J]. *Chemical Research and Application*, 1994, 6(2): 28-32.
- [8] 胡恒瑶, 古宏晨, 程存康, 徐 宏. 六钛酸钾晶须制备新工艺[J]. *中国有色金属学报*, 2004, 14(S1): 363-368.
HU Heng-yao, GU Hong-chen, CHENG Cun-kang, XU Hong. New synthesis process of K₂Ti₆O₁₃ whiskers[J]. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*, 2004, 14(S1): 363-368.
- [9] 马晓燕, 袁 莉, 贾巧英, 梁国正. 钛酸钾晶须增强双马来酰亚胺树脂体系的研究[J]. *材料科学与工艺*, 2004, 12(3): 320-323.
MA Xiao-yan, YUAN Li, JIA Qiao-ying, LIANG Guo-zheng. The composites of BMI/BA reinforced with potassium titanate whiskers[J]. *Materials Science & Technology*, 2004, 12(3): 320-323.
- [10] BAO Ning-zhong, FENG Xin, LU Xiao-hua, YANG Zhu-hong. Study on the formation and growth of potassium titanate whiskers[J]. *Journal of Materials Science*, 2002, 37: 3035-3043.
- [11] LIANG Guo-zheng, HU Xiao-lan, LU Ting-li. Inorganic whiskers reinforced bismaleimide composites[J]. *Journal of Materials Science*, 2005, 40: 1743-1748.
- [12] 涂江平, 邹同征, 王浪云, 陈卫祥, 徐铸德, 刘 芙, 张孝彬. 镍基纳米碳管复合镀层的摩擦磨损性能[J]. *浙江大学学报(工学版)*, 2004, 38(7): 931-934.
TU Jiang-ping, ZOU Tong-zheng, WANG Lang-yun, CHEN Wei-xiang, XU Zhu-de, LIU Fu, ZHANG Xiao-bin. Friction and wear behavior of Ni-based carbon nanotubes composite coatings[J]. *Journal of Zhejiang University(Engineering Science)*, 2004, 38(7): 931-934.
- [13] 陈卫祥, 甘海洋, 涂江平, 陈文录, 夏军保, 汪久根, 徐铸德, 周国桢. Ni-P-纳米碳管化学复合镀层的摩擦磨损特性[J]. *摩擦学学报*, 2002, 22(4): 241-244.
CHEN Wei-xiang, GAN Hai-yang, TU Jiang-ping, CHEN Wen-lu, XIA Jun-bao, WANG Jiu-gen, XU Zhu-de, ZHOU Guo-zhen. Friction and wear behavior of Ni-P-carbon nanotubes electroless composite coating[J]. *Tribology*, 2002, 22(4): 241-244.

- [14] 韩 贵, 陈卫祥, 夏军宝, 何新波, 徐铸德, 汪久根, 涂江平. 化学镀耐磨自润滑 Ni-P 复合镀层的摩擦磨损性能[J]. 摩擦学报, 2004, 24(3): 216-219.
- HAN Gui, CHEN Wei-xiang, XIA Jun-bao, HE Xin-bo, XU Zhu-de, WANG Jiu-geng, TU Jiang-ping. Friction and wear behavior of electroless wear-resistant and self-lubricating Ni-P composite coatings[J]. Tribology, 2004, 24(3): 216-219.
- [15] 张 刚, 李绍禄, 陈小华, 王健雄, 陈传盛, 易国军, 孙心媛. 碳纳米管/镍基复合镀层的腐蚀行为[J]. 中国有色金属学报, 2003, 13(4): 996-1000.
- ZHANG Gang, LI Shao-lu, CHEN Xiao-hua, WANG Jian-xiong, CHEN Chuan-sheng, YI Guo-jun, SUN Xin-yuan. Corrosion behavior of carbon nanotubes/Ni composite coating[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2003, 13(4): 996-1000.
- [16] 吴玉程, 邓宗钢. 非晶态镍磷合金的组织结构与性能[J]. 中国有色金属学报, 1998, 8(3): 415-419.
- WU Yu-cheng, DENG Zong-gang. Microstructure and properties of amorphous Ni-P alloys[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 1998, 8(3): 415-419.
- [17] 闫 洪. 现代化学镀镍和复合镀新技术[M]. 北京:国防工业出版社, 1999: 10-12.
- YAN Hong. The advanced technology of electroless nickel and composite plating[M]. Beijing: National Defense Industry Press, 1999: 10-12.
- [18] Ping H L, Wen T T, Ju T L, Ming P H. Role of phosphorus in the electrochemical behavior of electroless Ni-P alloys in 3.5%NaCl solutions[J]. Surface and Coating Technology, 1994, 67(1): 27-34.
- [19] 陈传盛, 陈小华, 李学谦, 张 刚, 易国军, 张 华, 胡 静. 碳纳米管增强镍磷基复合镀层研究[J]. 物理学报, 2004, 53(2): 531-536.
- CHEN Chuang-sheng, CHEN Xiao-hua, LI Xue-qian, ZHANG Gang, YI Guo-jun, ZHANG Hua, HU Jing. Carbon nanotubes reinforced nickel-phosphorus base composite coating[J]. Acta Physica Sinica, 2004, 53(2): 531-536.

(编辑 李向群)